

# **JP10287721**

Publication Title:

## **STAR BLOCK POLYMER AND PRODUCTION THEREOF**

Abstract:

### **Abstract of JP10287721**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a star block polymer which has a high heat resistance even when the mol.wt. is not large and to provide a process for producing the same. **SOLUTION:** It is found that a star block polymer wherein several star structures 1, each comprising at least three polymer chains 2 arranged radially with a mercapto group 3 at the center, are present and these star structures are connected to each other at their polymer chains through bonding structures 4 is highly heatresistant. In a process for producing the star block polymer by conducting a multistage free-radical polymn. wherein different polymerizable monomers are used for each stage, a minute amt. of a polyfunctional monomer is used together with a polymerizable monomer in at least one stage of the multistage polymn.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-287721

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 F 293/00

識別記号

F I

C 08 F 293/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-92526

(22)出願日 平成9年(1997)4月10日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 小林 信弘

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 吉田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

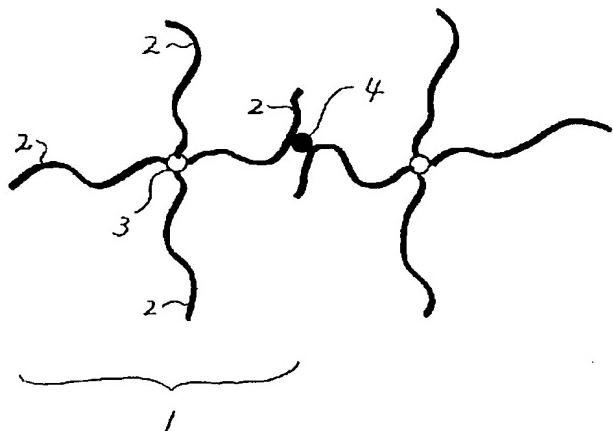
(74)代理人 弁理士 松本 武彦

(54)【発明の名称】 星形ブロック重合体とその製造方法

(57)【要約】

【発明の課題】 分子量を大きくしなくても高い耐熱性を有する星形ブロック重合体と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも3本の鎖状重合体部分2がメルカプト基3を中心にして放射状に延びている星形構造1を複数個備え、これらの星形構造が互いの鎖状重合体部分で結合構造4を介して繋がっている星形ブロック重合体が高い耐熱性を有していることを見出した。また、多価メルカプタンの存在下で、各段階で種類の異なる重合性モノマーを使用するラジカル重合を複数段階行うことにより、星形ブロック重合体を製造する方法において、前記複数段階のうちの少なくとも一つの段階で前記重合性モノマーとともに微量の多官能性モノマーを使用することを特徴とする。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】**少なくとも3本の鎖状重合体部分がメルカプト基を中心にして放射状に延びている星形構造を複数個備え、これらの星形構造が互いの鎖状重合体部分で繋がっている星形ブロック重合体。

**【請求項2】**多価メルカプタンの存在下で、各段階で種類の異なる重合性モノマーを使用するラジカル重合を複数段階行うことにより、星形ブロック重合体を製造する方法において、前記複数段階のうちの少なくとも一つの段階で前記重合性モノマーとともに微量の多官能性モノマーを使用することを特徴とする星形ブロック重合体の製造方法。

**【請求項3】**多官能性モノマーと多価メルカプタンの重量比（多官能性モノマー重量／多価メルカプタン重量）が2未満である請求項2記載の星形ブロック重合体の製造方法。

**【請求項4】**重合性モノマーの合計量に対する多官能性モノマーの重量比（多官能性モノマー重量／重合性モノマー合計重量）が0.05未満である請求項2または3記載の星形ブロック重合体の製造方法。

**【請求項5】**第1段階のラジカル重合においてのみ多官能性モノマーを併用する請求項2から4までのいずれかに記載の星形ブロック重合体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】**本発明は、粘度を高めずして高い耐熱性を示す新規な星形ブロック重合体と、その製造法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**少なくとも3本の重合鎖がメルカプト基を中心にして放射状に延びている星形ブロック重合体が知られている。この星形ブロック重合体は、単純な鎖状重合体に比べて、一般に耐熱性に優れる。ここに、耐熱性とは、高温における重合体の凝集力や強度を意味し、例えば粘着剤の分野では高温の保持力を意味する。耐熱性を向上させる方法としては、分子量を上げることが効果的であるが、単純な鎖状重合体の場合、分子量を単純に上げるだけでは、粘度の増加が激しくなり、作業性に問題が生じる。その点、星形ブロック重合体は、その構造に由来して粘度をさほど高めずに耐熱性を高めることができる。そこで、星形ブロック重合体はホットメルト粘着剤など、耐熱性を要求される用途に好ましく用いられるのである。

**【0003】**星形ブロック重合体は、一般に、開始剤として2～6価の多価メルカプタンを用い、各段階で種類の異なるモノマーを使用するラジカル重合を複数回行うことによって、合成されている（特開平7-179538号公報）。

**【0004】**

**【本発明が解決しようとする課題】**この星形ブロック重

合体に対してより高い耐熱性が要求される場合、星形ブロック重合体でも、その分子量を高めることが考えられる。しかし、分子量を高めることで多少耐熱性が向上するものの、この場合も粘度の増加が激しくなるため、作業性に問題が生じる。

**【0005】**そこで、本発明の課題は、分子量を大きくしなくても高い耐熱性を有する星形ブロック重合体と、その製造方法を提供することにある。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】**発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、星形ブロック重合体の星形構造のあり方について種々工夫した結果、星形構造を有する重合体同士を結合させれば、分子量を大きくしなくても高い耐熱性を発揮させることができるのでないかと着想し、実験によってこの構造を有する星形ブロック重合体を得て、所望の結果が得られることを確認し、本発明を完成した。

**【0007】**したがって、本発明にかかる星形ブロック重合体は、少なくとも3本の鎖状重合体部分がメルカプト基を中心にして放射状に延びている星形構造を複数個備え、これらの星形構造が互いの鎖状重合体部分で繋がっている星形ブロック重合体である。本発明にかかる星形ブロック重合体の製造方法は、多価メルカプタンの存在下で、各段階で種類の異なる重合性モノマーを使用するラジカル重合を複数段階行うことにより、星形ブロック重合体を製造する方法において、前記複数段階のうちの少なくとも一つの段階で前記重合性モノマーとともに微量の多官能性モノマーを使用することを特徴とする。この場合において、特に限定する訳ではないが、多官能性モノマーと多価メルカプタンの重量比（多官能性モノマー重量／多価メルカプタン重量）は2未満であることが好ましいし、重合性モノマーの合計量に対する多官能性モノマーの重量比（多官能性モノマー重量／重合性モノマー合計重量）は0.05未満であることが好ましいし、第1段階のラジカル重合においてのみ多官能性モノマーを併用することが好ましい。これらの条件は星形ブロック重合体製造時のゲル化の発生を防ぎ易いからである。

**【0008】**

**【発明の実施の形態】**本発明にかかる星形ブロック重合体は、鎖状重合体部分2が少なくとも3本、図1（この図では鎖状重合体部分2が4本）に表すように、メルカプト基3を中心にして放射状に延びている星形構造1を複数個（図1では星形構造1が2個）備え、これらの星形構造1が互いの鎖状重合体部分2で繋がっている星形ブロック重合体である。図1において、二つの星形構造1、1の各鎖状重合体部分2で繋がっている部分に黒丸が付されているが、この部分は後述する結合材たる多官能性モノマーに由来する結合構造4である。

**【0009】**本発明にかかる星形ブロック重合体を製造

する際は、特に限定する訳ではないが、前記従来の方法において、以下に述べる多官能性モノマーを併用する方法によることが好ましい。この発明に用いられる多官能性モノマーとは、1分子当たり2個以上の重合性不飽和基を有する化合物である。1分子当たりの重合性不飽和基の個数が2であるモノマーを2官能性モノマーといい、3であるモノマーを3官能性モノマーと言う。本発明に用いられる多官能性モノマーは、ブロック重合体同士を結合するの結合構造の数を多くするという観点からは、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物（すなわち、2官能性以上のモノマー）であることが必要であるが、2官能性モノマーか3官能性モノマーを用いることが好ましい。重合性不飽和基を4個以上有する化合物は、得られるブロック重合体同士を結合する結合構造の数を多くするという観点からはより好ましいと考えられようが、重合性不飽和基数が4個以上であると重合体が網目状の構造を形成して重合中にゲル化が起き易いからである。

【0010】多官能性モノマーを例示すれば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ1,3ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパンなどのジオールと(メタ)アクリル酸のジエステル化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールテトラキス(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス(メタ)アクリレートなどの1分子当たり3個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸のポリエステル化合物；アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、いずれかを単独で、または、2以上を合わせて使用することができる。

【0011】その他の原材料は、特に限定する訳ではないが、星形ブロック重合体の従来の製造方法で使用されている材料がそのまま用いられて良いし、一般的製造条件もそのまま踏襲することが出来る。以下にこれらを例示する。本発明で用いられる多価メルカプタンとしては、例えば、エチレングリコールジオグリコレート、

エチレングリコールジオプロピオネート、1,4-ブタンジオールジオグリコレート、1,4-ブantanジオールジオプロピオネートなどエチレングリコールや1,4-ブantanジオールのようなジオールとカルボキシル基含有メルカプタン類のジエステル；トリメチロールプロパントリオプロピオネート、トリメチロールプロパンのようなトリオールとカルボキシル基含有メルカプタン類のトリエステル；ペントエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペントエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどトリメチロールプロパンのような水酸基を4個有する化合物とカルボキシル基含有メルカプタン類のポリエステル；ジペンタエリスリトールヘキサキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネートなどジペンタエリスリトールのような水酸基を6個有する化合物とカルボキシル基含有メルカプタン類のポリエステル化合物；その他水酸基を3個以上有する化合物とカルボキシル基含有メルカプタン類のポリエステル化合物；トリオグリセリンなどのメルカブト基を3個以上有する化合物；2-ジーナ-ブチルアミノ-4,6-ジメルカブト-S-トリアジン、2,4,6-トリメルカブト-S-トリアジンなどのトリアジン多価チオール類；多価エポキシ化合物の複数のエポキシ基に硫化水素を付加させて複数のメルカブト基を導入してなる化合物；多価カルボン酸の複数のカルボキシル基とメルカブトエタノールをエステル化してなるエステル化合物を挙げることができ、これらのいずれかを単独で、または、2以上を合わせて使用することができる。ここで、カルボキシル基含有メルカプタン類とは、チオグリコール酸、メルカブトプロピオン酸、チオサリチル酸など、1個のメルカブト基と1個のカルボキシル基を有する化合物を言う。

【0012】本発明の製造方法では、多官能性モノマーと多価メルカプタンの重量比(多官能性モノマー重量/多価メルカプタン重量)は2未満が好ましく、0.05以上、1以下がより好ましい。この重量比が2以上になると、ブロック重合体1分子当たりに含まれる多官能性モノマーの数が多過ぎるために、重合体が網目状の構造を形成して重合中にゲル化を起こすおそれがあるからである。

【0013】本発明で用いられる重合性モノマーとしては、ラジカル重合により単独重合あるいは共重合体を生成するものであればどのような重合性モノマーも使用可能であり、例えば、(メタ)アクリル酸；炭素原子数1~30のアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、などに代表される(メタ)アクリレ

ート類； $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレンなどに代表されるスチレン系单量体；フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどに代表されるマレイミド系单量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどに代表されるビニルエーテル系单量体；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル、フマル酸のジアルキルエステル；マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル、マレイン酸のジアルキルエステル；イタコン酸、イタコン酸のモノアルキルエステル、イタコン酸のジアルキルエステル；(メタ)アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルケトン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾールなどを挙げることができ、いずれかを单独で、または、2以上を合わせて使用することができる。

【0014】本発明の製造方法では、多官能性モノマーと重合性モノマーの重量比(多官能性モノマー重量／重合性モノマー合計量)は0.05未満が好ましく、0.001以上、0.01未満がより好ましい。この重量比が0.05を超えると、まず製造時の粘度が高くなつて生産性の点で好ましくないからであり、この重量比がさらに多くなると、重合体が網目状の構造を形成して重合中にゲル化を起こすおそれがあるからである。ここに、重合性モノマー合計量とは各段階のラジカル重合で用いられる重合性モノマーの重量を合計したものである。

【0015】本発明の製造方法では、多官能性モノマーは複数段階で行われるラジカル重合の不特定の1段階、または複数段階で併用されて良いが、第1段階でのみ併用されるのが好ましい。第2段階以降で加える場合には、ゲル化せずにブロック重合体が得られる多官能性モノマー量の範囲が第1段階で加える場合よりも狭くなり、また、添加量を増加していくと第1段階で加える場合よりも分子量の増加が激しくなつて分子量の制御が困難となるからである。得られた重合体の物性も、第1段階で加える場合の方が第2段階以降で加えるよりも優れている。

【0016】本発明の製造方法のラジカル重合は、通常のラジカル重合である塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などで行うことができる。重合温度は30～200°Cが好ましく、50～150°Cがより好ましい。重合には通常のラジカル重合開始剤、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイルなどの過酸化物系重合開始剤などが使用できる。その使用量は、重量比で、多価メルカプタンの1/3以下が好ましく、1/5以下がより好ましい。重合開始剤を上記比率よりも多量に使用すると、メルカプト基から伸びた重合体部分以外に、重合開始剤から伸びた重合体も多量に生成してブロック重合体の生成効率が低下し易く、また、得られたブロック重合体の物性も低下し

易いからである。

【0017】重合性モノマーの添加手順としては、特に限定する訳ではないが、2工程方法の場合、多価メルカプタン存在下に、まず、第1重合性モノマーのラジカル重合を行い、第1工程での重合率が50%以上、好ましくは80%以上になってから、第2重合性モノマーを加えて第2工程(最終工程)での重合を行うと言う手順による。先に行うラジカル重合の重合率を50%以上とするのは、第1工程後に残存している重合性モノマーを除去せずに次の重合を行つたとしても、ブロック重合体の各鎖状重合体部分の性質を異ならせることが出来るため、重合性モノマーの揮発除去を最終工程後に行なうことが可能となるからである。

【0018】ラジカル重合を多段に行なえば、3種以上の鎖状重合体部分を持つ星形ブロック重合体を得ることができる。本発明のブロック重合体の製造方法では、多価メルカプタンの存在下で第1重合性モノマーのラジカル重合を行うと、多価メルカプタンのメルカプト基を発端として第1モノマーがラジカル重合し、星形ブロック重合体の鎖状重合体部分を構成する。その際、多価メルカプタンの一部のメルカプト基はこのラジカル重合の発端とならずに残る。そこで、次に第2重合性モノマーを加えて第2工程のラジカル重合を行うと、多価メルカプタンの残ったメルカプト基を発端として第2モノマーがラジカル重合し、第1工程で得られた鎖状重合体部分と異なる組成の鎖状重合体部分を星形ブロック状に形成する。その際、本発明では、微量の多官能性モノマーを併用するので、上のようにして得られる星形構造同士を多官能性モノマーを介して結合する。その際には、ラジカル重合時に副成する重合性モノマーのホモポリマー(メルカプト基を発端として生成しない鎖状重合体)も多官能性モノマーを介して星形ブロック重合体の鎖状重合体部分に結合する。

#### 【0019】

【実施例】以下に、この発明の実施例と、この発明の範囲を外れた比較例とを示すが、この発明は下記実施例に限定されない。以下では、「%」は「重量%」、「部」は「重量部」のことである。なお、数平均分子量( $M_n$ )、重量平均分子量( $M_w$ )は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算値で求めた。

【0020】ホットメルト粘着剤としての特性は、以下の方法で測定を行つた。

試料：ホットメルト粘着剤をGPDコーナー(由利ロール機械社製)で、塗布厚みが25μmとなるようにPETフィルム上に溶融塗布し、試料とした。

プローブタック：プローブタックテスター(ニチバン社製)を用い、測定温度23°C、接触時間1秒、引剥がし速度1cm/秒の条件下で測定した。

【0021】180°ピール強度：試料を、25mm幅

で被着体のステンレススチール材に貼り付け、2 kgローラーで1往復圧着して20分後、300 mm/分の引っ張り速度でステンレススチール材から180°剥離して、測定した。

保持力：ステンレススチール板に25 mm × 25 mmの接着面積で試料を貼り付け、2 kgローラーで1往復圧着し、所定温度(60°C, 80°C)でそれぞれ30分間調温した後、1 kgの荷重をかけて落下するまでの時間、または24時間後のズレ(単位: mm)を測定した。

【0022】ホットメルト粘着剤としては、180°C粘度が50,000 cps以下で、80°C保持力の大きなもの(耐熱性が良いもの)が求められている。

#### —実施例1—

攪拌装置、窒素導入管、滴下ロート、温度計、冷却管を備えた2リットルの4つ口フラスコに第1(重合性)モノマーとしてメタクリル酸メチル177.3 gとアクリル酸1.8 g、多官能性モノマーとしてテトラエチレングリコールジアクリレート(新中村化学社製)0.9 g、溶剤として酢酸エチル140 gを加え、窒素雰囲気下で85°Cまで昇温した。内温が85°Cに達した後、多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート3 g、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(日本ヒドラジン工業社製、商品名ABN-E、以下はABN-Eと略す)0.6 g、溶剤として酢酸エチル20 gを加えて重合を開始した。重合開始50分後、80分後にそれぞれ多価メルカプタンとしてペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート1.5 g、ラジカル重合開始剤としてABN-E 0.3 g、溶剤として酢酸エチル10 gを加えた。140分後にメタクリル酸メチルの重合率は84.9%に達していた。続いて、この反応液に滴下ロートから第2(重合性)モノマーとしてアクリル酸ブチル415.8 gとアクリル酸4.2 g、溶剤として

酢酸エチル400 gを2時間かけて滴下した。滴下終了30分後、60分後にそれぞれラジカル重合開始剤としてABN-E 0.2 g、溶剤として酢酸エチル5 g加えた。さらに60分後にラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(日本ヒドラジン工業社製、商品名ABN-R)0.6 g、溶剤として酢酸エチル10 gを加えた。環流下でさらに2時間反応させた後、室温まで冷却して反応を終了した。

【0023】このようにして得られた反応液から溶剤の酢酸エチルと残存モノマーなどの揮発成分を二軸押出機を用いて揮発除去し、無色透明の星形ブロック重合体を得た。生成した重合体の数平均分子量(Mn)は29,500、重量平均分子量(Mw)は156,000であった。この星形ブロック重合体をそのままでホットメルト粘着剤とした。その粘着物性は表1に示す。

【0024】表1に見るように、得られたホットメルト粘着剤は、従来のものに比べて80°C保持力が優れていることが判る。

#### —実施例2～実施例7—

第1モノマー・第2モノマーの種類、多価メルカプタン量、多官能性モノマーの種類・量・併用相手を表1、2のように変えたほかは実施例1と同様にして星形ブロック重合体を得て、同様に物性を測定し、表1、2に記載した。

#### 【0025】—比較例1、2—

多官能性モノマーの添加を省略したほかは実施例1と同様にして星形ブロック重合体を得て、同様に物性を測定し、表2に記載した。比較例2では比較例1の星形ブロック重合体よりも大きな分子量の星形ブロック重合体を得ている。多官能性モノマーの添加を省略したほかは実施例1と同様にして星形ブロック重合体を得て、同様に物性を測定し、表3に記載した。

#### 【0026】

#### 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
重合体	第1モノマー	アクリル酸メチル 177.3	176.4	169.2	146.5
		アクリル酸 1.8	1.8	1.8	1.5
		アクリル酸エチル —	—	—	168.8
	第2モノマー	アクリル酸ガル 415.8	199.5	415.8	168.8
組成		アクリル酸2-エチルヘキシル —	199.5	—	112.4
		アクリル酸 4.2	21	4.2	—
	多価メルカプタン(部)	6	6	8	5.4
	多官能性モノマー(部)	TEGDA 1) 0.9	TEGDA 1) 1.8	TEGDA 1) 9	NKエステルA-400 2) 2
	多官能性モノマーの併用相手	第一モノマー	第一モノマー	第一モノマー	第一モノマー
重合体物性	多官能性モノマー／全モノマー(wt)	0.0015	0.003	0.015	0.0033
	多官能性モノマー／多価メルカプタン(wt)	0.15	0.3	1.13	0.37
	数平均分子量(Mn)	29,500	30,100	21,100	34,000
	重量平均分子量(Mw)	156,000	190,000	219,000	282,000
物性	プローブタック(gf)	700	570	610	640
	180°ピール強度(g/25mm)	820	610	750	860
	保持力3)(mm, 分)	60°C 610分	(0mm) (0.1mm)	(0mm) 134分	(0mm) 320分
	180°C粘度(cps)	30,500	29,500	33,300	27,100

1) テトラエチレンジリコールジアクリレート(新中村化学社製)

2) ポリエチレンジリコールジアクリレート(新中村化学社製)

3) 括弧内の数値は24時間後に生じたズレの大きさを示し、それ以外は落下時間を示した。

【0027】

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7
重合体組成	第1モノマー	メタクリル酸メチル 53.6	125 177.3	177.3 —
	第2モノマー	アクリル酸 アクリル酸ガル	— 420 —	1.8 415.8 4.2
	多官能性モノマー(部)	多価メルカプタン	6	6 8
重合物体物性	多官能性モノマー(部)	NKエヌテル4G 4) 1.4	TMP TA 5) 0.6	TEGDA 1) 0.9
	多官能性モノマーの併用相手	第一モノマー	第一モノマー	第二モノマー
重合物体物性	多官能性モノマー/全モノマー(wt)	0.0023	0.001	0.0015
	多官能性モノマー/多価メルカプタン(wt)	0.23	0.1	0.15
重合物体物性	数平均分子量(Mn)	28,200	30,700	28,600
	重量平均分子量(Mw)	172,000	163,000	269,000
	プローブタック(gf)	590	680	770
	180°ピール強度(g/25mm)	830	800	790
	保持力3)(mm,分)	60°C 80°C	(0mm) 300分	(0mm) 228分
	180°C粘度(cps)	14,500	18,900	27,500

1) テトラエチレングリコールジアクリレート(新中村化学社製)

3) 括弧内の数値は24時間後に生じたズレの大きさを示し、それ以外は落下時間を示した。

4) ポリエチレングリコールジアクリレート(新中村化学社製)

5) トリメチロールプロパントリアクリレート(日本触媒社製)

【0028】

【表3】

		比較例1	比較例2
重合体	第1モノマー アクリル酸メチル	177.3	177.3
	アクリル酸	1.8	1.8
第2モノマー アクリル酸ガル	アクリル酸ガル	415.8	415.8
	アクリル酸	4.2	4.2
多価メルカプタン (部)	多官能性モノマー (部)	4.2	3.6
	多官能性モノマーの 混合場所	—	—
組成	多官能性モノマー/ 全モノマー(wt)	—	—
	多官能性モノマー/ 多価メルカプタン(wt)	—	—
重合物体	数平均分子量(Mn)	36,100	37,000
	重量平均分子量(Mw)	183,000	255,000
	プローブタック (gf)	750	600
	180°ピール (g/25mm)	980	810
物性	保持力3) (mm, 分) 60°C	(0.1mm)	(0mm)
	80°C	70分	201分
	180°C粘度 (cps)	26,700	97,300

1) テトラエチレングリコールジアクリレート(新中村化学社製)

3) 括弧内の数値は24時間後に生じたズレの大きさを示し、それ以外は落下時間を示した。

【0029】実施例1～7と比較例1の星形ブロック重合体の180°C粘度と保持力の測定結果から分かるように、本発明の星形ブロック重合体は従来の星形ブロック重合体と同程度の180°C粘度でありながら、保持力が高い。比較例1と比較例2の星形ブロック重合体の分子量、180°C粘度と保持力を比較すれば分かるように、従来の星形ブロック重合体では分子量を上げると、多少、保持力の向上が見られるが、180°C粘度の増加が激しい。これに対して、実施例1の星形ブロック重合体は、比較例2よりも低い180°C粘度を有しているにもかかわらず、保持力が比較例2を大きく上回っている。この測定結果および多官能性モノマーの重合性から、実施例の星形ブロック重合体は、星形構造同士が結合された構造を有していることが分かる。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明にかかる新規な星形ブロック重合体は、星形構造が互いの鎖状重合体部分で結合された構造を有しているため、分子量を大きくしなくとも、より

高い耐熱性を発揮できる。本発明のブロック重合体の製造方法では、星形ブロック重合体の製造時にモノマーとして微量の多官能性モノマーを併用するので、得られる星形構造同士を多官能性モノマーを介して結合し、上記本発明の新規な星形ブロック重合体を容易に得させる。そして、その際に、副成する重合性モノマーのホモポリマー多官能性モノマーを介して星形ブロック重合体の鎖状重合体部分に結合するため、ホモポリマーの生成量を減少させ、結果としてホモポリマーが起因して起きる物性低下をも防ぐことが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる星形ブロック重合体のモデル図

#### 【符号の説明】

- 1 星形構造
- 2 鎖状重合体部分
- 3 メルカプト基
- 4 結合構造

【図1】

